



DECLARATION

I, Takayoshi MATSUMOTO, a citizen of Japan, c/o Miyoshi & Miyoshi of Toranomon Kotohira Tower, 2-8, Toranomon 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105-0001, Japan, do hereby solemnly and sincerely declare:

That I am well acquainted with the Japanese language and English language; and

That the attached is a true and faithful translation made by me of the Japanese document, namely Encyclopedia of Catalyst to the best of my knowledge and belief.

This 7th day of February, 2006


Takayoshi MATSUMOTO



MEASUREMENT OF DIAMETER OF METALLIC PARTICLES

(3) GAS ADSORPTION METHOD:

By measuring an amount of adsorbed gas per unit weight of a supported metal catalyst, the total number of surface metal atoms is calculated from the number of gas molecules adsorbed to one surface metal atom (stoichiometry of adsorbed gas). From this value, the dispersity and average particle size of the metal can be calculated. The measurement uses a volumetric or pulse adsorption apparatus, but it should be careful to satisfy the following conditions: gas which is adsorbed only to the metal and not to a support is used; the measurement is performed under such measurement conditions that gas is adsorbed to surfaces of metal particles as a monolayer; and the gas molecules are adsorbed to the metal surface atoms at a certain rate and the rate does not change depending on the metal particle size or the support.

The gas molecule is generally hydrogen but is carbon monoxide in some cases. In the stoichiometry of adsorbed gas, hydrogen atom/surface atom=1/1 is established for Ni, Pd, and Pt. Moreover, there is another method in which the metal with oxygen adsorbed thereto is reacted with hydrogen or carbon monoxide for titration. For example, the number of surface metal atoms can be calculated by a reaction formula: $\text{Pt-O (surface)} + 2\text{CO (gas phase)} \rightarrow \text{Pt-O (surface)} + \text{CO}_2$.

などを担体としたときに観察される SMSI* (strong metal support interaction) や水素のスピルオーバー*が後者により説明されたことから、触媒作用に対する粒子径効果の原因は担体効果であるとする研究が多い。担体との相互作用により金属の電子状態が変化することは、XPS*などの電子分光法で観測されている。(上野晃史)

→金属粒子径測定法

金属粒子径測定法 measurement of diameter of metallic particles
相対金属触媒*では、金属粒子の粒子径が小さくなると、表面積の増大が顕著に、エッジやコーナー部および担体との接合界面周囲部の原子の割合が増加したり、担体との相互作用(電子移行、合金化など)の顕在化により、触媒活性や選択性が著しく変化する場合がある。したがって、金属粒子の寸法を測定することは触媒特性を理解するうえで重要であるが、実際の触媒では金属粒子は大きさの分布をもっている。金属粒子を球状と仮定したときの粒子径分布から求められる平均直径、または触媒に含まれるすべての金属粒子の総金属原子数 N_t に対する表面に出ていいる金属原子数 N_s の割合、 N_s/N_t (分散度*)で評価する。通常の担持金属触媒では金属粒子径が 2~10 nm であることが多いので、透過電子顕微鏡、X線回折線幅、X線回折線幅、気体吸着による方法が有効である。

(1) 透過電子顕微鏡: 透過電子顕微鏡を用いると、電子線が透過する度合いが物質によって違うため濃度の平面像として金属粒子の形状と寸法を直接観測することが可能で、粒子径分布を決定できる。担持金属触媒の場合、担体である金属酸化物の粒子が金属粒子より1桁以上大きいので、Pd や Pt などの貴金属でない5 nm 以下の超微粒子を観察しにくいという制約がある。また、金属粒子の分散が触媒材料全体を通過して一掃でないとき、観察する場所ごとに粒子径分布が著しく異なり、数千個にわたる粒子を観察しても正しい粒子径分布が得られないことがある。2 nm 以下の超微粒子はコントラストが低く、見落とすことが多くなるとにも注意が必要である。

(2) X線回折: 粉末X線回折パターンを測定して、金属粒子による回折ピークの半面幅 $\Delta(2\theta)$ (装置による線幅を差し引いたもの)からシェラーの式によって金属粒子の大きさ d_{hkl} が計算できる。

$$d_{hkl} = K/\Delta(2\theta) \cos \theta$$

ここで、 d_{hkl} は (h, k, l) 結晶方位の結晶子径、 λ はX線の波長、 θ は四折角、 K は粒子の形状、装置の仕様などに依存する定数で、0.9~1.4の値をとる。

各結晶方位について上記の方法で結晶子の大きさを求めれば、幾何学的形状に関する情報も得られる。測定可能な粒子径範囲は3~100 nm であるが、これより小さな金属粒子では回折ピークが現れなくなるので評価できない。また、この方法によって得られるのは結晶子径であるので、一つの粒子が多数の結晶子の集合からなるときは粒子径を求められない。

(3) 気体吸着法: 担持金属触媒の単位重量当りの気体吸着量を測定すれば、表面金属原子1個当りに吸着する気体分子の数(例: 気体の量)から表面金属原子の総数

が求められる。この数値から、金属の分散度*や平均粒子径が計算できる。測定には容量法やバリス法*吸着装置を使用するが、担体に吸着せず、金属にのみ選択吸着する気体を用いる。気体が金属粒子表面に単分子層吸着する測定条件で行う。気体分子が金属表面原子上に一定比で吸着し、しかも、金属粒子径や担体によってその比率が変わらないこと、などの条件が満たされているかに注意することが必要である。

気体分子としては、水素を用いることが一般的であるが、一酸化炭素を用いることもある。吸着気体の量論は、Ni, Pd, Pt に対して水素原子/表面原子=1/1 が成立する。また、触媒吸着のあと水素または一酸化炭素と反応させて測定する方法もあり、例えば、Pt-O(表面)+2CO(気相)→Pt-CO(表面)+CO₂の反応式から表面金属原子数を求めることができる。

(新田正敏)

均相沈殿法 homogeneous precipitation method →沈殿法

空間時間 space time

流通反応装置において、原料供給速度(単位時間あたりに供給される原料の体積)を u 、反応器容積(または触媒体積)を V としたときに、空間時間 $\tau = V/u$ となる。空間時間の逆数であり、時間の単位をもつ、 u と V を変えることによって空間時間を変化させて転化率を求めると、両者の関係から反応速度式が得られる。

(五十嵐 哲)

空間速度 space velocity; SV

流通反応装置において、原料供給速度を u 、反応器容積(または触媒体積)を V としたときに、空間速度 $SV = u/V$ と定義され、単位は時間の逆数(h⁻¹)である。反応器単位容積(または単位触媒体積)でどれだけ多量の原料を処理できるかの目安となり、所定の転化率を得るために必要な空間速度の値が大きいほど、触媒性能がすぐれている。工業的に触媒性能を評価するときには、反応器容積つまり触媒体積が重要となるので空間速度は便利な指標であり、研究レベルと工業規模の触媒性能を空間速度で同一に評価することができる。

原料が気体または蒸気の場合は、原料供給速度として単位時間あたりに供給される原料の標準状態(0°C, 1 atm)での体積を用い、供給速度を反応器容積で割った値をガス空間速度(GHSV: gas hourly space velocity)と表す。ガス空間速度を単に空間速度ということも多い。有機物や水溶液のように標準状態では液体であるが、反応条件では気体や蒸気となる原料については、原料供給速度として単位時間あたりに供給